

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DT 00/1881

10/018117



REC'D 18 SEP 2000

WIPO

PCT

4

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 199 28 001.0

Anmeldetag: 18. Juni 1999

Anmelder/Inhaber: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der Angewandten Forschung e.V., München/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Formaktivkohle

IPC: C 01 B 31/10

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 07. September 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
 Im Auftrag

Hoiß

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.
LEONRODSTRÄBE 54, 80636 MÜNCHEN

Verfahren zur Herstellung von Formaktivkohle

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Formaktivkohle, bei dem die Formkörper vor dem Carbonisieren getrocknet werden.

1 Technisches Anwendungsgebiet

Der Einsatz von Formaktivkohlen aus getrockneten Holzkohlemehl-Melasse-Formlingen kann in der Lösungsmittelrückgewinnung, in der Abluftreinigung, in der Abwasserreinigung und anderen industriellen Anwendungen erfolgen.

2 Stand der Technik, Nachteile des Stands der Technik

Stand der Technik ist eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung von Formaktivkohlen aus einem fein vermahlenen Kohlenstoffträger und einem Bindemittel. In der technischen Anwendung befinden sich als Kohlenstoffträger häufig Steinkohlen- und Braunkohlenkokse, aber auch Holzkohle und Torfkohle. Als Bindemittel werden Stein- und Holzkohlenteere sowie Bitumen angewendet. [DE 42 34 785 C2, DE 41 32 971 A1, DE 38 34 743 A1 und DE 33 35 484 A1]. Die zitierten Verfahren zur Herstellung von Formaktivkohle gliedern sich in die konsekutiven Verfahrensstufen der Feinvermahlung, Formgebung zu Formkörpern (Greenpellets), Karbonisierung bei 400 - 600 °C und Aktivierung bei 800 - 1000 °C. Im Gegensatz zu herkömmlichen Bindemitteln bietet Melasse als Bindemittel die Vorteile der vergleichsweise geringen Toxizität, der guten Verfügbarkeit und leichten Handhabbarkeit.

Die Verwendung von Melasse bedingt allerdings im Unterschied zu wasserfreien Bindemitteln einen Wassergehalt von bis zu 15 Gew.-% in den Greenpellets. Bei direkter Karbonisierung ungetrockneter Greenpellets erleidet der Kornverband eine Schwächung durch hohe Wasserdampfpartialdrücke im Inneren der Pellets bei Karbonisierungstemperaturen.

3 Mit der Erfindung gelöste Aufgabe

Durch die erfindungsgemäße Zwischenschaltung eines Trocknungsschrittes, bei dem die Wasserfeuchte der Greenpellets bis auf 3 Gew.-% Restfeuchte reduziert wird, kann der Wasserdampfdruck das Korn nicht sprengen, so daß der Kornverband bei Eintritt in den Karbonisator erhalten bleibt.

4 Erzeugte Verbesserungen und Vorteile gegenüber dem Stand der Technik

Gegenüber dem bestehenden Stand der Technik der Formaktivkohleherstellung unter Verwendung wasserbasierter Bindemittel bewirkt die erfindungsgemäße Verfahrensverbesserung eine signifikante Steigerung der Härte des Karbonisats und des Aktivats.

5 Grundzüge des Lösungsweges

Der Anspruch dieser Erfindung besteht darin, Holzkohlemehl-Melasse-Greenpellets vor der Karbonisierung bis auf 3 Gew.-% Restfeuchte zu trocknen und dadurch den Kornverband der Greenpellets zu festigen. Die Erfindung ist weiterhin dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung vorzugsweise in ruhender Schüttung in einem Bandtrockner durchgeführt wird. Ein erhitzter Gasstrom, ggf. sauerstoffreduziert oder sauerstofffrei, wird im Gegenstrom zu den Pellets geführt. Die Wahl der Betriebsbedingungen erfordert eine Trocknungstemperatur von 60 °C bis 150 °C und Verweilzeiten von 0,5 bis 6 Stunden. Der Wassergehalt der Luft am Trockneraustritt soll unter 0,1 kg/m³ betragen.

6 Ausführungsbeispiel

Fünf Teilschüttungen ungetrockneter Pellets wurden in flachen Wannen ausgebreitet (Schütthöhe ca. 20 mm) und bei 80 °C in einem Umlufttrockner zwischen 0,5 h und 6 h ruhend getrocknet. Der Trocknungsverlust der Teilschüttungen wurde jeweils dokumentiert. Er nähert sich zeitlich asymptotisch einem Wert von durchschnittlich 12 Gew.-%, wobei bereits nach 2 h durchschnittlich 7,2 Gew.-% Trocknungsverlust gemessen werden.

Im Vergleich zu diesen Daten erfuhr eine Teilschüttung ungetrockneter Pellets, die in einem CO₂-inertisierten Ofen 0,75 h bei 300 °C ruhend behandelt wurde, einen Verlust von 27,8 Gew.-%, wobei neben der Wasserfeuchte auch ca. 15 Gew.-% flüchtige organische Verbindungen ausgetrieben wurden. Die derart behandelten Schüttungen sind durch das Auftreten eines Feinanteils gekennzeichnet, der augenscheinlich aus scheibenförmig abgeplatzten Pelletstücken besteht. Unter dem Lichtmikroskop ist an einer zufälligen Auswahl von Einzelpellets eine signifikant höhere Anzahl tiefer Querrisse innerhalb dieser Pellets zu erkennen.

An einer Teilschüttung, die bei 120 °C im Ofen 2 h ruhend behandelt wurde, wurden 18,6 Gew.-% Verlust gemessen. Nach weiteren 2 h Aufenthalt in der sauerstoffhaltigen Ofenatmosphäre stieg die Ofenninnentemperatur offenbar verursacht durch exotherme Reaktionen innerhalb der Schüttung auf 230 °C. Es wurden ausgeprägte Glutnester in der Schüttung beobachtet, was den Schluß nahelegt, bei 120 °C nur in sauerstofffreier Atmosphäre trocknen zu lassen.

Es wurden Schüttungen nach alternativen Methoden behandelt und anschließend die Ball-Pan-Härten des Materials nach ASTM D 3802 - 79 bestimmt:

1. Ruhende Lagerung bei 80 °C für 4 h.
2. Ruhende Lagerung bei 300 °C für 0,75 h.
3. Ruhende Lagerung bei 80 °C für 4 h mit anschließender Lagerung bei 300 °C für 0,75 h.

Werden die Ball-Pan-Härten der alternativ behandelten Schüttungen verglichen, erreichen die nach Alternative 3 behandelten Schüttungen die vergleichsweise höchsten Ball-Pan-Härten (99,0 % - 99,2 % - 99,8 %).

7 In Betracht gezogene Veröffentlichungen

7.1 Patentschriften

DE 42 34 785 C2

Verfahren zur Herstellung von geformter Aktivkohle

DE 41 32 971 A1

Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmolekularsieben

DE 38 34 743 A1

Verfahren zur Herstellung einer grobporigen Formaktivkohle

DE 33 35 484 A1

Verfahren zur Herstellung reaktiver kohlenstoffreicher Massen oder Körper

8 Figure 1

Blockschema einer verbesserten Formaktivkohleproduktion durch Trocknung der Greenpellets

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formaktivkohle,
bei dem ein Kohlenstoffträger oder eine Mischung mehrerer Kohlenstoffträger vermahlen, mit einem Bindemittel oder einer Mischung mehrerer Bindemittel vermischt und zu Formkörpern gearbeitet wird und bei dem dann die Formkörper carbonisiert und anschließend aktiviert werden,
dadurch gekennzeichnet, dass die Formkörper vor der Carbonisierung getrocknet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass die Formkörper bis auf ≤ 5 Gew.-%, insbesondere ≤ 3 Gew.-%, Restfeuchte getrocknet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung in ruhender Schüttung und/oder in einem Bandtrockner durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass bei der Trocknung der Formkörper ein erhitzter und gegebenenfalls sauerstoffreduzierter oder -freier Gasstrom im Gegenstrom zu den Formkörpern geführt wird.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung der Formkörper bei Temperaturen von 60 bis 150°C durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, dass die Formkörper innerhalb von 0,5 bis 6 Stunden getrocknet werden.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, dass die Formkörper derart getrocknet werden, dass der Wassergehalt des Gases am Trockneraustritt $\leq 0,1$ kg/m³ beträgt.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, dass als Kohlenstoffträger Steinkohlenkoks, Braunkohlenkoks, Holzkohle, Torfkohle, Nusschalenkohlen und/oder Erdölprodukte verwendet werden.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, dass dem Kohlenstoffträger ein Zuschlagstoff zugesetzt wird.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet, dass als Bindemittel Steinkohlenteer, Holzkohlenteer, Bitumen, Mischungen von Phenolen und Aldehyden, anorganische Gele, insbesondere Kieselgel, Eisen- oder Aluminiumhydroxid, und/oder wasserhaltige Bindemittel verwendet werden.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, dass als wasserhaltiges Bindemittel Melasse verwendet wird.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet, dass 10 bis 60 Gew.-% Bindemittel bezogen auf die Kohlenstoffträger-Bindemittel-Mischung eingesetzt werden.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, dass der Kohlenstoffträger oder die Mischung mehrerer Kohlenstoffträger auf eine Korngröße von $90\% \leq 0,08$ mm, insbesondere von $90\% \leq 0,04$ mm, vermahlen wird.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, dass die getrockneten Formkörper bei Temperaturen von 400 bis 700°C carbonisiert werden.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, dass die getrockneten und carbonisierten Formkörper bei Temperaturen von 700 bis 1000°C aktiviert werden.
16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, dass die getrockneten und carbonisierten Formkörper mit einem Gas, insbesondere mit Wasserdampf und/oder Kohlendioxid, aktiviert werden.
17. Formaktivkohle hergestellt nach einem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16.

Figure 1

Blockschema einer verbesserten Formaktivkohleproduktion
durch Trocknung der Greenpellets

